

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003718037

WPI Acc No: 1983-714229/198329

XRAM Acc No: C83-068026

Thermoplastic resin compsn. - contg. polycarbonate resin and mixt. of polyethylene-polypropylene graft copolymer or terpolymer rubber and aromatic polyvinyl copolymer

Patent Assignee: SUMITOMO NAUGATUCK KK (SUMN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58098354	A	19830611	JP 81197462	A	19811207	198329 B
JP 89057699	B	19891207				199002

Priority Applications (No Type Date): JP 81197462 A 19811207

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58098354	A	6		

Abstract (Basic): JP 58098354 A

Resin compsn. comprises 100 wt. pts. of (I) a resin mixt. comprising 20-80 wt.% (A) polycarbonate resin and (B) 80-20 wt.% (B) a mixt. comprising (B1) graft copolymer of ethylene-propylene copolymer or terpolymer rubber grafted with at least 1 monomer selected from aromatic vinyl cpds. and at least 1 cyanovinyl monomer or other comonomer (100-10 wt. pts.) and (B2) copolymer comprising at least 1 aromatic vinylic cpd. and at least 1 cyanovinyl cpd. or other comonomer (0-90 wt. pts.); and 0.5-20 wt. pts. (II) plasticiser providing 20 micron-thick film prep'd. by dissolving the plasticiser (0.25 g.) and acrylonitrile-styrene copolymer (30/70 by wt.) (0.75 g.) in acetone (10 ml.) with light transmission at least 70%.

Resin compsn. has high resistance to impact and weather, high workability and high welded strength.

Title Terms: THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; CONTAIN; POLYCARBONATE; RESIN; MIXTURE; POLYETHYLENE; POLYPROPYLENE; GRAFT; COPOLYMER; TERPOLYMER ; RUBBER; AROMATIC; POLYVINYL; COPOLYMER

Derwent Class: A18; A23

International Patent Class (Additional): C08L-051/06; C08L-069/00

File Segment: CPI

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-98354

⑮ Int. Cl.³
C 08 L 51/06
69/00識別記号
101府内整理番号
7167-4 J
6505-4 J⑯ 公開 昭和58年(1983)6月11日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特願 昭56-197462

⑮ 出願 昭56(1981)12月7日

⑮ 発明者 阪野元

枚方市岡山手町11丁目88番地60
6号

⑮ 発明者 伊藤明敏

名張市つつじが丘南4番丁37

矢野元一

摂津市三島3-5-45

⑮ 発明者 本田康弘

豊中市小曾根5丁目8-30

⑮ 出願人 住友ノーガタック株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4
号

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) ポリカーボネート樹脂 (A-1) 20~80重量%と、エチレン-プロピレン系ゴム質共重合体と芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれるおのおのの一種以上の化合物からなるグラフト重合体 (A-2-1) 100~10重量%と芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれるおのおの一以上上の化合物からなる共重合体 (A-2-2) 0~90重量%との混合物 (A-2) 80~20重量%からなる樹脂組成物 (A) 100重量部と、可塑剤 0.25ダをアクリロニトリルースチレン (重

量比 30:70) 共重合体 0.75ダとともにアセトン 10mlに溶解し作成した20μフィルムの光線透過率が70%以上である可塑剤 (B) 0.5~2.0重量部からなる事を特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2) 可塑剤 (B) がジカルボン酸と一価あるいは二価アルコールのエステル系可塑剤、隣酸エステル系可塑剤およびエポキシ系可塑剤から選択された1種または2種以上の可塑剤である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3) ジカルボン酸がフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、スマル酸、トリメリット酸、クエン酸、イタコン酸またはリシノール酸である特許請求の範囲第2項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐衝撃性、耐候性、加工性に優れるとともにウエルド強度に優れる新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。

ポリカーボネート樹脂（以下PCと記す。）は優れた耐衝撃性および耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックとして広く知られている。また、PCの価格低減ならびに成形性と衝撃強度の厚み依存性を改良したPCとABS樹脂（アクリロニトリル-ジエン系ゴムースチレン重合体）との混合物（特公昭38-15225）、耐候性ならびに耐汚染性を改良したPCとAES樹脂（アクリロニトリル-エチレン・プロピレン系ゴムースチレン重合体）との混合物（特開昭48-48547）等も広く知られている。

しかしながら、PC-AES樹脂組成物は、成形品表面にフローマークや層剥離が発生しやすく、かつ、成形方法として最も一般的な射出成形においては、成形品の形状および大きさによって、ゲート数および樹脂の流動状態を変え

し作成した20μフィルムの光線透過率が70%以上である可塑剤(B)0.5~2.0重量部からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下に本発明の熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。

ポリカーボネート樹脂(A-1)としては、芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族-芳香族ポリカーボネート等々を挙げることができる。一般には、2,2-ビス(4-オキシフェニル)アルカン系、ビス(4-オキシフェニル)エーテル系、ビス(4-オキシフェニル)スルホン、スルフィドまたはスルホキサイド系などのビスフェノール類からなる重合体、もしくは共重合体であり、目的に応じてハロゲンで置換されたビスフェノール類を用いた重合体である。

グラフト重合体(A-2-1)を構成するエチレン-プロピレン系ゴム質共重合体とは、エチレンとプロピレンからなる二元共重合体(E

る必要があるために、必ず異方向に施れる樹脂が交差する箇所、いわゆる、ウエルド部が生じるが、従来の組成物ではウエルド部の強度、ウエルド強度が十分ではなく実用的な成形性といった面からは不十分であり、実用的に優れた材料とは言ひ難いのが現状である。

本発明者等は、このようなポリカーボネート樹脂とAES樹脂とからなる樹脂組成物のウエルド強度の向上について鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂とAES樹脂からなる組成物に特定の可塑剤を添加することにより、耐衝撃性、耐候性、耐熱性および加工性はもちろんのこと、ウエルド強度に優れる組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂(A-1)20~80重量%と、AES樹脂(A-2)80~20重量%からなる樹脂組成物(A)100重量部と、可塑剤0.25ダをアクリロニトリル-スチレン(重量比30:70)共重合体0.75ダとともにアセトン10mlに溶解

PR)、エチレン、プロピレンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体(EPD)などがあり、一種または二種以上用いられる。

三元共重合体(EPD)における非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等が挙げられる。

二元共重合体(EPR)および三元共重合体(EPD)におけるエチレンとプロピレンのモル比は5:1から1:3の範囲であることが好ましい。

また、三元共重合体(EPD)においては非共役ジエンの割合がヨウ素値に換算して2~5.0の範囲のものが好ましい。

グラフト重合体(A-2-1)および共重合体(A-2-2)を構成する芳香族ビニル化合物としては、ステレン、 α -メチルステレン、 α -クロルステレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、特にステレンが好ましく用いられる。

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましく用いられる。さらに、他の重合性単量体化合物としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンジル、ヘキシルなどのアクリル酸エステル化合物およびメタアクリル酸エステル化合物が挙げられ、特にメタアクリル酸メチルが好ましく用いられる。

上述の芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物ならびに他の重合性単量体化合物のうち少なくとも二群より選ばれるおのおの一種以上の化合物が用いられる。

これら化合物とゴム質共重合体との重量比はその目的に応じて適当な範囲を選ぶことができる。通常化合物9.5～4.0重量%に対しゴム質共重合体5～6.0重量%、好ましくは化合物9.5～7.5重量%に対しゴム質共重合体5～2.5重量%が用いられる。

ゴム質共重合体の存在下、化合物を重合して

たとともにアセトン1.0mlに溶解させ自然乾燥させて、厚み2.0μのフィルムにした際の光線透過率が7.0%以上である可塑剤である。

光線透過率が7.0%未満の可塑剤では本発明の目的が達せられない。さらに最終組成物の表面に可塑剤がブリードして好ましくない。

なお、上述のアクリロニトリルーステレン共重合体とは、アクリロニトリル3.0重量部とステレン7.0重量部よりなる共重合体を意味する。

可塑剤(B)の種類についてさらに説明すると、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、スマル酸、トリメリット酸、クエン酸、イタコン酸、リシノール酸のようないカルボン酸と一価のアルコールあるいはエチレングリコール、プロピレングリコール等の二価のアルコールとのエステル系可塑剤、分子中にエポキシ基を有するエポキシ系可塑剤、構酸ジフェニルオクチル、構酸トリオクチルなどの構酸エステル系可塑剤などである。

なお、エステル系可塑剤においては揮発性の

グラフト重合体(A-2-1)を造る方法としては、公知の方法がすべて利用できる。たとえば、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法、溶液重合法などである。

混合物(A-2)はグラフト重合体(A-2-1)10.0～1.0重量%および共重合体(A-2-2)0～9.0重量%よりなる。共重合体(A-2-2)が9.0重量%を超える、すなわち、グラフト重合体(A-2-1)が1.0重量%未満では十分な耐衝撃性が得られない。

樹脂組成物(A)は、上述のポリカーボネート(A-1)2.0～8.0重量%および混合物(A-2)8.0～2.0重量%よりなる。ポリカーボネート(A-1)が2.0重量%未満では耐熱性の低下が著しく好ましくない。また、8.0重量%を超えると加工性が低下し、ウエルド強度も改善されない。好ましくはポリカーボネート(A-1)3.0～7.0重量%である。

本発明で用いられる可塑剤は、可塑剤0.25gをアクリロニトリルーステレン共重合体0.75

面よりエステル構造単位が1個のモノマー型よりも数個以上連なったポリマー型が好ましい。

これら可塑剤は一種または二種以上用いることができる。

可塑剤(B)はポリカーボネート(A-1)、グラフト重合体(A-2-1)および共重合体(A-2-2)からなる組成物(A)10.0重量部に対し0.5～2.0重量部用いられる。0.5重量部未満ではウエルド強度が改善されず、また、成形性も向上しない。一方、2.0重量部を超える量では耐熱性が著しく低下し好ましくない。

可塑剤の添加は、公知の装置で行うことができ、亦加混合にして公知の安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料などの添加剤を適宜配合してもよい。

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものでない。

実施例および比較例

ポリカーボネート樹脂、グラフト重合体および共重合体を表-1および2に示す割合にて各種可塑剤とパンパリーミキサーで混練し、組成物（組成物A-1～22）を得た。

得られた組成物より各種試験片を作成した。試験結果を表-3および4に示す。

用いられたポリカーボネート樹脂、グラフト重合体および共重合体の組成および製造法は以下のとおり。

(A-1) ポリカーボネート樹脂

帝人化成社製・バンライト L-1250W

(A-2-1) グラフト重合体

E P D M (ヨウ素化8.5、ムーニー粘度61、プロピレン含有率43重量%、非共役ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを含む。) 300重量部をロー・ヘキサン2000重量部および二塩化エチレン1500重量部に溶解し、ステレン

700重量部、アクリロニトリル300重量部および過酸化ベンゾイル10重量部を仕込んだ後、67°Cで10時間窒素ガス600 r.p.m.の攪拌下で重合した。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、折出した沈殿物を分離・乾燥後、重合体（ゴム含量28.2%）を得た。

(A-2-2) 共重合体

共重合体①

ステレン70重量%およびアクリロニトリル30重量%を混合した溶液100重量部にt-ドデシルメルカプタン0.1重量部を加え、90°Cで3時間塊状で予備重合し、その後、水210重量部、メチルセルロース1.0重量部、過酸化ベンゾイル0.3重量部を加え水分散系で30°Cから90°Cへ温度を上昇させ、10時間重合させた。脱水後共重合体（固有粘度0.50）を得た。

共重合体②

市販のステレン-アクリロニトリル共重合体（固有粘度0.63）、ダイセル化学社製・セビアン NJD。

表-1

組成物	組成物A (重量部)	実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
(A-1) ポリカーボネート樹脂	100											100				
(A-2) 混合物	60 (手)	50 (手)														
(A-2-1) グラフト重合体	40 (手)	50 (手)														
(A-2-2) 共重合体①	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)	75 (手)
共重合体②	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)	25 (手)
共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
由河 罫 制	シレンジルフタレート (8.5) %	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジ-2-エチルヘキシルジペーベート (8.07) %	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
	ジブチルセバケート (8.55) %	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-
	クエン酸トリエステル (8.60) %	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
	トリメリット酸エステル (8.80) %	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	エボキシジチルスチアレート (5.25) %	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	24	-	-	-

表 - 4

物 性	組 成 物	実 施 例										比 較 例																							
		1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2												
・ ウエルド強度 (-30°C) 常温接着強度	(kg/cm)	7.0	9.0	8.5	7.5	7.0	<1.0	1.5	3.0	<1.0	1.5	3.5	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-												
・ ノック付アインゴット衝撃強度 (20°C) $\frac{1}{8}$ (kg·cm ² /cm)	(kg·cm ² /cm)	6.3	6.8	7.0	7.2	6.9	5.0	5.2	5.1	2.8	3.8	5.1	(A-1) ポリカーボネート樹脂 (A-2) 共合物 (A-2-1) グラフト重合体 (A-2-2) 共重合体① 共重合体②	(%)	60	50	50	50	50	50	50	50	90	13	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
・ 曲げ弹性率 ($\times 10^4$ kg/cm)	(kg/cm)	2.0	2.1	2.0	2.1	2.2	2.4	1.6	2.5	1.6	2.3	-	-	-	-	40	40	50	-	96	40	40	-												
・ 加熱変形温度 (°C)	(C)	100.5	101.0	100.3	102.0	103.0	116.2	85.2	108.3	82.0	106.5	-	-	-	-	50	40	40	-	-	20	-	-												
・ 加工性 (e/min)	(高化式フロー, 230°C, 60kg/cm ²)	0.41	0.52	0.50	0.63	0.40	0.45	0.23	0.41	0.50	0.86	0.13	(B) 可塑剤 (メチルフェニクリコレート (メチルアセチルシリコート PN-250 トリクロルホルファン O-130P ドラベックス3.2	(%)	(重量部) (81.0) (82.0) (86.5) (85.0) (72.0) (53.0)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表 - 2

物 性	組 成 物	実 施 例										比 較 例																							
		1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2												
・ ウエルド強度 (-30°C) 常温接着強度	(kg/cm)	7.0	9.0	8.5	7.5	7.0	<1.0	1.5	3.0	<1.0	1.5	3.5	(A) 成物 (A-1) ポリカーボネート樹脂 (A-2) 共合物 (A-2-1) グラフト重合体 (A-2-2) 共重合体① 共重合体②	(%)	60	50	50	50	50	50	50	50	90	13	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
・ ノック付アインゴット衝撃強度 (20°C) $\frac{1}{8}$ (kg·cm ² /cm)	(kg·cm ² /cm)	6.3	6.8	7.0	7.2	6.9	5.0	5.2	5.1	2.8	3.8	5.1	(A-1) ポリカーボネート樹脂 (A-2) 共重合体① 共重合体②	(%)	60	50	50	50	50	50	50	50	60	10	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
・ 曲げ弹性率 ($\times 10^4$ kg/cm)	(kg/cm)	2.0	2.1	2.0	2.1	2.2	2.4	1.6	2.5	1.6	2.3	-	-	-	-	40	40	50	-	96	40	40	-												
・ 加熱変形温度 (°C)	(C)	100.5	101.0	100.3	102.0	103.0	116.2	85.2	108.3	82.0	106.5	-	-	-	-	50	40	40	-	-	20	-	-												
・ 加工性 (e/min)	(高化式フロー, 230°C, 60kg/cm ²)	0.41	0.52	0.50	0.63	0.40	0.45	0.23	0.41	0.50	0.86	0.13	(B) 可塑剤 (メチルフェニクリコレート (メチルアセチルシリコート PN-250 トリクロルホルファン O-130P ドラベックス3.2	(%)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表 - 3

物 性	組 成 物	実 施 例										比 較 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
・ ワエルド強度 (-30°C) 常温接着強度	(kg/cm)	75	85	80	70	85	15	15	25	<10	10	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
・ ノック付アインゴット衝撃強度 (20°C) $\frac{1}{8}$ (kg·cm ² /cm)	(kg·cm ² /cm)	6.8	7.1	7.5	6.5	7.8	43	48	48	30	20	52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
・ 曲げ弹性率 ($\times 10^4$ kg/cm)	(kg/cm)	2.1	2.2	2.1	2.1	2.0	2.3	1.6	2.5	1.7	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
・ 加熱変形温度 (°C)	(C)	101.0	103.2	104.2	101.0	104.0	101.0	115.0	88	105.0	81.0	107.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
・ 加 工 性 (高化式フロー, 230°C, 60kg/cm ²)	(e/min)	0.41	0.46	0.54	0.50	0.45	0.30	0.22	0.43	0.52	0.84	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* 光線透過率
 ** アテカアーガス社製(ポリエチレン系)
 *** アテカアーガス社製(エボキシ大豆油)
 **** アテカアーガス社製(エボキシン系)

〔光線透過率の測定方法〕

アクリロニトリル30部、ステレン70部にトードデシルメルカプタン0.4部、ラクロイルバーオキサイド0.05部を加え、重合系をよく混ぜ置換したのち70°Cで3.5時間塊状重合した。次いで膨潤安定剤としてポリビニルアルコール0.14部、メチルセルロース0.06部を溶解した水200部に前記のプレポリマー(モノマー重合率26.7%)101.1部を懸濁し、ラジカル重合開始剤として、ラクロイルバーオキサイド0.5部、水相へ溶出するアクリロニトリルの補充分4部、水相重合防止剤として酸性亜硫酸ソーダ0.1部を加えて70°Cで3時間重合した。懸濁重合によって得られた粒状重合体は、未反応モノマーを脱離するため、150°Cのステームにより3時間ストリッピングを行った。粒状重合体を分離し、洗浄後乾燥して共重合体を得た。

上記の方法で得られたアクリロニトリル-ステレン共重合体0.75gと各種可塑剤0.25g

とを（合計 1 ヶ）、10 ml のアセトンに溶解させ、自然乾燥させて厚み 20 μ のフィルムにし、日本精密光学機製ヘイスメーター S E P - H - 2 IC より、光線透過率をもとめた。

[ウエルド強度の測定法]

ゲート間隔 100 mm の 2 つのゲート（各 2.5 × 2.0 mm）より溶融樹脂（260 ℃）を射出し、厚さ 3 mm 縦横各 150 mm の試験片を作成する。試験片を治具（高さ 80 mm、内径 120 mm、外径 126 mm）の上に乗せる。

-30 ℃ に調整された低温室で 1 kg の鋼球を試験片中心部に落下させ、試験片が破壊しない最大エネルギー値 (kg・cm) を求める。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社